

**ANODE INERTE DESTINEE A LA PRODUCTION D'ALUMINIUM PAR
ELECTROLYSE IGNEE ET PROCEDE D'OBTENTION DE CETTE ANODE**

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne les anodes destinées à la production d'aluminium par électrolyse. Elle concerne plus particulièrement les anodes dites "inertes" ou "non-consommables", ainsi que leur préparation et leur utilisation.

10 Etat de la technique

L'aluminium métal est produit industriellement par électrolyse ignée, à savoir par réduction électrolytique de l'alumine en solution dans un bain à base de cryolithe fondue, appelé bain d'électrolyte, notamment selon le procédé bien connu de Hall-Héroult. La réduction électrolytique est effectuée dans des cellules d'électrolyse comprenant une cuve d'électrolyse, munie d'éléments cathodiques en carbone, et une ou plusieurs anodes. Le bain d'électrolyte est contenu dans la cuve et les anodes sont partiellement immergées dans le bain d'électrolyte. Le courant d'électrolyse permet de maintenir le bain d'électrolyte à la température requise par effet Joule. La cellule d'électrolyse est régulièrement alimentée en alumine de manière à compenser la consommation d'alumine produite par les réactions d'électrolyse.

Dans la technologie standard, les anodes sont en matériau carboné et l'électrolyse est effectuée à une température typiquement de l'ordre de 950 °C. Les anodes en matériau carboné étant progressivement consommées lors de l'électrolyse, il faut fréquemment réajuster la hauteur de la partie des anodes qui est immergée dans le bain et intervenir sur la cellule pour effectuer le remplacement des anodes. En outre, la

dégradation des anodes produit du gaz carbonique (plus d'une tonne de CO_2 par tonne d'aluminium produit), ce qui contribue à l'effet de serre.

Actuellement les recherches portent sur la conception d'anodes dites inertes (ou « non consommables ») dont la vitesse d'usure serait très faible, à savoir de préférence
5 moins de 1 cm/an, afin d'obtenir des durées de vie supérieures à une année et de produire un métal de pureté commerciale.

On a proposé notamment d'utiliser comme matériaux d'électrodes des matériaux composites à matrice céramique contenant une ou plusieurs phases métalliques. Ces phases métalliques permettent notamment d'améliorer les propriétés
10 thermomécaniques des électrodes, qui sont soumises à des contraintes thermiques importantes susceptibles de les détériorer. De tels matériaux composites, qui contiennent au moins une phase dite « céramique » et au moins une phase métallique, sont connus sous la dénomination « cermet ».

Les études ont porté particulièrement sur des cermets dont la phase céramique
15 est une phase mixte d'oxyde de nickel (NiO) et de ferrite de nickel (NiFe_2O_4), et dont la phase métallique contient par exemple du fer, du nickel ou du cuivre ; voir par exemple les brevets US 4 454 015, 4 455 211 et 4 582 585. Plusieurs brevets récents portent sur des cermets du type $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}/\text{Cu}$, c'est-à-dire à base de ferrite de nickel et d'oxyde de nickel, la phase métallique étant principalement du cuivre.

20 Les cermets de ce type sont typiquement élaborés selon un procédé comprenant quatre étapes principales :

- le mélange de poudres d'oxydes (par exemple NiFe_2O_4 et NiO , ou Fe_2O_3 et NiO), et de cuivre métallique,

- l'addition d'un liant organique au mélange de poudres précédent, pour obtenir une poudre dite « liantée »,
- le pressage (uniaxial ou isostatique), de la poudre liantée pour obtenir un solide « cru » cohérent dont la forme est fixée par la géométrie du moule de pressage,
- 5 - un traitement thermique du solide cru sous atmosphère contrôlée à une température voisine de 1300 °C, afin de décomposer le liant et d'assurer le frittage de la poudre.

La demande française FR 03-03045 au nom d'Aluminium Pechiney décrit un tel procédé d'élaboration.

- 10 La microstructure du cermet obtenu fait apparaître des grains de ferrite spinelle, des grains d'oxyde de nickel et de particules métalliques dont la taille moyenne est typiquement supérieure à 10 µm dans le cas du cuivre. Une partie du cuivre est généralement exsudée à la surface du cermet. Des gouttes métalliques dont le diamètre est compris entre une centaine de microns et plusieurs millimètres peuvent ainsi être
- 15 observées. Il est généralement nécessaire d'éliminer ces aspérités par des traitements chimiques ou mécaniques appropriés avant la mise en œuvre du cermet dans une cellule d'électrolyse. Ces traitements augmentent les coûts de fabrication et sont le plus souvent difficiles à mettre en œuvre.

- D'autre part, le procédé d'élaboration de tels cermets requiert un contrôle strict
- 20 de l'atmosphère de frittage, afin de ne pas oxyder le cuivre. Quant au liant organique, dont le rôle est de faciliter la mise en forme et d'assurer la cohérence du matériau « cru », il ne doit pas réagir avec les oxydes ou les phases métalliques. Par ailleurs, lors du traitement thermique, la décomposition du liant (étape dite de « déliantage ») sous atmosphère neutre ou légèrement oxydante conduit notamment à la formation d'espèces carbonées insaturées

réductrices qui sont susceptibles de modifier la composition chimique ou la microstructure du cermet. Le contrôle de l'étape de déliantage est donc très délicat.

La demanderesse a recherché des solutions qui permettent de réduire, voire d'éviter, ces inconvénients.

5

Description de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une pièce de forme déterminée, destinée à former tout ou partie d'une anode pour la production d'aluminium par électrolyse ignée, et contenant un cermet formé d'au moins un oxyde métallique, tel
10 qu'un oxyde mixte à structure de spinelle, et d'au moins une phase métallique, dans lequel on utilise un oxyde mixte comportant un métal R sous forme de cations dans sa structure chimique, c'est-à-dire un oxyde mixte dont le métal R est l'un des constituants, ledit métal R étant susceptible d'être réduit en tout ou partie par une opération de réduction, au cours du procédé de fabrication, de manière à former tout ou partie de ladite phase métallique.

15 Ledit oxyde mixte, qui comporte au moins deux éléments métalliques distincts, dont le métal R, est typiquement un oxyde monophasé. Ledit oxyde mixte est de préférence un oxyde de structure spinelle.

L'oxyde mixte initial, ou oxyde "précurseur", éventuellement mélangé à un ou plusieurs autres oxydes, est lianté, c'est-à-dire mélangé avec le liant, et compacté pour lui
20 donner la forme déterminée requise. La pièce est ensuite traitée thermiquement de manière à la délianter et à la fritter. Le procédé comprend avantageusement un traitement thermique complémentaire de stabilisation.

La demanderesse a trouvé un procédé qui permet d'élaborer des cermets qui, en particulier, ne font apparaître, après frittage, qu'une très faible exsudation de métal. Ils

se distinguent ainsi notablement des cermets élaborés par les méthodes connues. En outre, ces cermets sont caractérisés par une microstructure particulière, à savoir une dispersion de particules métalliques de très faible taille (quelques micromètres) au sein d'une matrice d'oxyde mixte de métal, typiquement d'oxyde mixte de structure spinelle. En outre, le

5 procédé permet de fritter des cermets dont les compositions d'oxyde mixte monophasé sont réputées difficiles à fritter telles que les spinelles de nickel et de fer. Le procédé selon l'invention permet également d'élaborer des cermets à des températures de frittage moins

élevées que celles de l'art antérieur, permettant dans certains cas d'utiliser des fours de technologie plus robuste, fiable et moins onéreux, notamment pour les températures de

10 traitement thermiques inférieures à 1200°C.

Le procédé d'élaboration de pièces à base de cermet selon l'invention est fondé sur la préparation d'un précurseur de la phase oxyde du cermet sous la forme d'un oxyde mixte dans lequel le métal qui constituera la plus grande partie (soit typiquement plus de 60 %, voire plus de 75 %, en poids) de la phase métallique du cermet final est

15 présent sous la forme d'oxyde, et est un constituant de l'oxyde mixte. La solution solide initiale, par exemple d'oxydes spinelle, permet de disperser de manière très homogène les constituants cationiques et d'aboutir à un cermet final lui-même très homogène et densifié au terme d'un traitement à température modérée, typiquement inférieure à 1000°C. Cette aptitude au frittage permet en outre d'obtenir des pièces massives ou en forme de

20 dimension centimétrique, garantissant ainsi une durée de vie de plusieurs années dans les conditions d'utilisation.

La demanderesse a découvert qu'il était possible de réduire tout ou partie des cations du futur constituant métallique du cermet final, présents dans l'oxyde mixte initial, par une opération de réduction ménagée. Grâce à ce procédé, le métal formé est présent

sous la forme d'une proportion notable de particules métalliques très fines dispersées dans le matériau céramique. Un avantage complémentaire du procédé de l'invention est d'obtenir, par le matériau céramique, une protection des particules métalliques fines obtenues contre une réoxydation ultérieure accidentelle, ce qui n'est pas le cas de
5 particules métalliques obtenues par réduction à partir de l'oxyde simple correspondant ou d'un mélange de cet oxyde simple avec d'autres oxydes.

Selon l'invention, la réduction se fait de préférence entre 200 et 750°C, alors que le frittage est effectué à une température typiquement supérieure à 900°C. La possibilité, selon l'invention, d'effectuer une réduction avant le frittage, et donc de séparer
10 ces deux opérations, permet de les optimiser séparément. L'invention permet ainsi d'éviter les inconvénients d'une éventuelle réduction d'un ou plusieurs des oxydes de la phase céramique durant le frittage à haute température, que cette réduction soit voulue ou subie.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la poudre d'oxyde mixte, avant la mise en
15 forme de la pièce. Ce mode de réalisation présente l'avantage de produire une dispersion très homogène des particules métalliques, laquelle homogénéité est conservée dans la pièce finale.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, l'opération de réduction est effectuée en tout ou partie après la mise en forme de la pièce. Ce mode de
20 réalisation présente l'avantage de maintenir le métal R sous forme oxydée jusqu'au traitement thermique de consolidation de la pièce, permettant ainsi d'éviter plus facilement une éventuelle réoxydation du métal réduit.

En pratique, la durée du traitement de réduction est une durée suffisante pour qu'au moins une partie prédéterminée des cations du métal destiné à constituer la phase

métallique dispersée du cermet soit réduite sous forme métallique de façon à former un matériau composite contenant au moins une phase oxyde, notamment de structure spinelle, et une phase métallique. Les cations du métal (ou des métaux) de cette phase métallique sont de préférence choisis de façon à être plus facilement réductibles que ceux des autres
5 métaux constituant l'oxyde mixte de structure spinelle. Lors de la réduction, il n'est pas nécessaire d'atteindre l'équilibre thermodynamique. On interrompt l'étape de réduction lorsque les phases désirées sont obtenues.

L'invention a également pour objet une pièce ayant une forme déterminée et comportant au moins un oxyde mixte, notamment un oxyde mixte de structure spinelle,
10 dont un élément constitutif est en tout ou partie réduit selon l'invention.

L'invention a également pour objet une anode comportant au moins une pièce selon l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une anode comprenant au moins une pièce selon l'invention pour la production d'aluminium par électrolyse ignée.

15 L'invention a encore pour objet une cellule d'électrolyse comportant au moins une anode comprenant au moins une pièce selon l'invention.

Au sens de l'invention, les pièces sont généralement des pièces de grandes dimensions qui possèdent simultanément une surface active minimale (de manière à pouvoir être utilisées à une densité de courant d'électrolyse acceptable), une section
20 électrique suffisamment élevée pour conférer à l'anode une chute de tension acceptable à une intensité nominale et un volume suffisant pour que ses propriétés restent dans des limites acceptables en cas d'usure significative après quelques années d'utilisation. Les grandes dimensions sont également imposées par les contraintes technologiques qui imposent généralement de limiter le nombre d'anodes dans une cellule d'électrolyse. Lesdites

grandes dimensions sont typiquement de l'ordre de 3 à 5 cm dans les plus petites dimensions des pièces et de l'ordre de 30 à 50 cm dans les plus grandes dimensions.

Figures

- 5 Les figures 1 et 2 montrent des courbes de conductivité électrique, en fonction de la température, des pièces obtenues par le procédé selon l'invention.

Description détaillée

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de fabrication
10 d'une pièce de forme déterminée, destinée à former tout ou partie d'une anode pour la production d'aluminium par électrolyse ignée, et contenant un cermet formé d'au moins un oxyde métallique à structure de spinelle et d'au moins une phase métallique, comprend :

- la préparation d'une poudre contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle dont l'un des constituants est un métal R, présent sous forme de cations, ledit
15 métal R étant susceptible d'être réduit en tout ou partie par une opération de réduction, de manière à former tout ou partie de ladite phase métallique, ladite opération de réduction étant de préférence effectuée, au moins en partie, au cours du procédé de fabrication de ladite pièce,
- la préparation d'un mélange contenant ladite poudre et un liant, typiquement
20 un liant organique,
- la mise en forme de ladite pièce par compaction du mélange,
- une opération de déliantage de ladite pièce,
- une opération de frittage de ladite pièce.

On sait que les oxydes métalliques sont des produits ioniques, les métaux étant sous forme de cations, et l'oxygène sous forme d'anions O^{2-} . L'oxyde mixte de structure spinelle peut également contenir un ou plusieurs agents dopants aptes à améliorer les propriétés d'usage de la pièce.

5 Le métal R est de préférence au moins un métal choisi parmi, notamment, le cuivre, l'argent, le nickel, le fer, le cobalt, et leurs mélanges.

Ledit oxyde mixte contient comme constituant, sous forme de cations, au moins un métal M pouvant exister sous au moins deux états de valence M^{n+} et $M^{(n-1)+}$. Parmi les métaux M, on citera notamment le fer (valences 2 et 3), le molybdène (valences
10 3 et 4), le manganèse (valences 3 et 4), le vanadium (valences 4 et 5), le cobalt (valences 2 et 3) et le chrome (valences 2 et 3).

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit oxyde mixte peut aussi contenir comme constituant au moins un métal dont le cation diminue la solubilité de l'oxyde mixte de structure spinelle dans la cryolithe fondue, un tel métal étant choisi
15 notamment parmi le nickel, le chrome et l'étain.

Ledit oxyde mixte peut encore contenir au moins un métal possédant un état de valence supérieur à 3, normalement apte à augmenter et/ou stabiliser la conductivité électrique à chaud. Ce métal est choisi notamment parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène.

20 L'oxyde mixte de structure spinelle peut être obtenu, par exemple, par réaction ~~solide-solide ou par décomposition~~ d'hydroxydes mixtes ou de sels mixtes d'acides ~~organiques, tels que des oxalates mixtes, etc., qui aboutit à une poudre suffisamment fine~~ pour être mise en forme et frittée par les procédés classiques.

Ledit oxyde mixte peut être obtenu de manière avantageuse par un procédé dit de "spray-pyrolyse" comportant :

- la préparation d'au moins un sel des éléments métalliques destinés à former l'oxyde mixte, typiquement par une attaque acide minérale de métaux purs ;

5 - la mise en solution ou en suspension du ou des dits sels dans un fluide porteur, typiquement de l'eau ;

- une pulvérisation de ladite solution et/ou de ladite suspension à une température suffisante pour entraîner l'évaporation du fluide porteur et la décomposition thermique du ou desdits sels, de manière à obtenir ledit oxyde mixte.

10 Le procédé de spray-pyrolyse permet d'obtenir lesdits oxydes mixtes de manière efficace, avec un rendement typiquement supérieur à 95 %, qu'il est impossible d'obtenir par voie de précipitation/lavage/décomposition thermique au four. Il permet également d'obtenir des oxydes mixtes à plusieurs éléments métalliques de façon plus aisée, notamment avec des concentrations très différentes pour chaque élément, et de gérer

15 précisément une granulométrie apte à favoriser à la fois le frittage et la manutention, à savoir généralement entre 0,5 et 150 μm , de préférence entre 1 et 80 μm , et de préférence encore entre 2 et 10 μm .

Le liant étant mélangé à des phases de type « oxyde », de faible réactivité, il est possible d'utiliser une très large gamme de produits organiques. La phase oxyde ou les

20 phases oxydes mélangées au liant n'auront pas tendance à se séparer lors des manipulations ou du stockage, comme dans le cas de mélange d'oxydes avec des métaux selon le procédé conventionnel.

Le liant est typiquement de l'alcool polyvinylique, mais peut être tout autre liant organique ou organométallique connu, tel que les polymères acryliques, les

polyglycols (par exemple le polyéthylène glycol), les acétates de polyvinyle, les polyisobutylènes, les polycarbonates, les polystyrènes, les polyacrylates, l'acide stéarique ou les stéarates comme le stéarate de zinc.

5 Le mélange initial peut éventuellement contenir en outre un ou plusieurs agents dopants et/ou un ou plusieurs additifs de frittage.

Le mélange initial est typiquement sensiblement exempt de phase métallique (soit typiquement moins de 0,5 % atomique), mais il peut éventuellement contenir un ou plusieurs éléments sous forme métallique, et en particulier des métaux nobles, tels que de l'argent, de l'or, du palladium ou du platine.

10 Le mélange initial peut éventuellement contenir en outre une proportion déterminée d'un réducteur solide sous forme pulvérulente, tel qu'une poudre de matériau carboné (typiquement du noir de carbone et/ou du graphite), une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation (typiquement un oxalate, tel qu'un oxalate de Cu, de Cu-Ni ou de Cu-Ag) ou un mélange de celles-ci. Le
15 réducteur solide sert à la réduction dudit métal R avant, pendant ou après l'opération de déliantage. L'utilisation d'un réducteur solide pulvérulent présente l'avantage de produire une réduction très homogène, notamment pour les pièces de très grandes dimensions pour lesquelles la réduction par un réducteur gazeux pourrait être limitée par la diffusion gazeuse dans la pièce. De préférence, la surface spécifique de la poudre de réducteur
20 solide est supérieure ou égale à la surface spécifique de l'oxyde mixte initial contenant le métal R destiné à être réduit.

Dans une variante avantageuse de l'invention, le procédé de fabrication comprend, en outre, une opération dite "d'atomisation" du mélange avant l'étape de mise en-forme. Cette opération comporte une mise en suspension du mélange, dans un fluide

porteur (tel que de l'eau), et une pulvérisation de la suspension de manière à entraîner le séchage complet de celle-ci avant sa collecte et sa manutention.

Cette variante présente l'avantage de produire un mélange très homogène, qui permet d'obtenir une dispersion homogène de particules métalliques de très faible taille
5 dans le cermet final. Elle est particulièrement avantageuse dans le cas où le mélange ne comporte pas (ou très peu) de phase métallique car elle confère alors une très grande homogénéité au mélange.

La mise en forme dudit mélange par compaction produit une pièce crue ayant ladite forme déterminée. Cette compaction est typiquement effectuée par pressage uniaxial
10 ou isostatique dudit mélange dans un moule de forme déterminée.

L'opération de déliantage comporte un traitement thermique dont la température dépend de la nature du liant employé, et est généralement comprise entre 400 et 500 °C. Le temps de maintien à cette température peut varier par exemple de 0,5 h à 10 h, en fonction de la taille et notamment de la plus forte épaisseur des pièces élaborées,
15 généralement de 1 h à 5 h pour des pièces massives ou en forme d'épaisseur maximale de quelques millimètres à quelques centimètres.

L'opération de réduction selon l'invention comporte un traitement thermique apte à provoquer la formation de la ou des phases métalliques à partir du métal R contenu dans ledit oxyde mixte sous forme de cations. Cette réduction est de préférence une
20 réduction ménagée, qui est de préférence encore contrôlée de manière à réduire préférentiellement le métal R.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la pièce après l'opération de déliantage.

Selon une première variante de ce mode de réalisation, l'opération de déliantage de la pièce crue (ou pièces "à vert") comprend un traitement thermique sous atmosphère oxydante (par exemple à l'air) apte à décomposer le liant sous forme de CO_2 et de vapeur d'eau, ne laissant donc pas de dépôts dans le four et faciles à éliminer, et

5 l'opération de réduction est effectuée sous atmosphère réductrice, qui soumet la pièce déliantée à l'action d'un agent réducteur permettant la réduction à l'état métallique tout ou partie des cations du métal R présents dans ledit oxyde mixte. L'agent réducteur est notamment l'hydrogène, le monoxyde carbone, l'ammoniac et leurs mélanges. On peut utiliser par exemple un mélange de gaz inerte (tel que l'argon ou l'azote) et l'agent

10 réducteur. Dans le cas de l'hydrogène, le mélange contient typiquement, en volume, de 0,5 à 10 % d'hydrogène, et préférentiellement de 0,5 à 4 % de façon à rester en dessous de la limite d'explosivité à température ambiante.

Cette variante évite la formation de chaînes carbonées instables qui génèrent des dépôts réducteurs dans les parties froides du four ou de la pièce à fritter, lesquels

15 dépôts peuvent ultérieurement, en raison de leur caractère réducteur, modifier la composition chimique ou la microstructure du cermet.

Selon une autre variante de ce mode de réalisation, l'opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la pièce pendant l'opération de déliantage. Avantageusement, l'opération de déliantage de la pièce crue comprend un traitement

20 thermique de déliantage et de réduction sous atmosphère contrôlée dans lequel l'agent ~~réducteur~~ est le liant ou des produits de décomposition de celui-ci.

Dans un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, l'opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la poudre contenant l'oxyde mixte, de

préférence avant l'introduction du liant. Le déliantage est alors de préférence effectué sous atmosphère contrôlée, de manière à éviter la réoxydation du métal.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la poudre contient en outre une proportion déterminée de poudre d'un réducteur solide, tel qu'une poudre d'un matériau carboné (typiquement du noir de carbone et/ou du graphite), une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation (typiquement un oxalate, tel qu'un oxalate de Cu, de Cu-Ni ou de Cu-Ag), ou un mélange de celles-ci. La poudre de réducteur solide est destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction. De préférence, la surface spécifique de la poudre de réducteur solide est supérieure ou égale à la surface spécifique de l'oxyde mixte initial contenant le métal R destiné à être réduit.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on adapte l'opération de réduction de manière à permettre la réduction à l'état métallique d'une proportion prédéterminée des cations du métal R. Dans ce but, on opère généralement à une température comprise entre 200 et 750°C, de préférence entre 250 et 550°C, de préférence encore entre 300 et 450°C, pendant une durée pouvant aller de 0,5 à 10 h, notamment de 1 h à 5 h pour des pièces massives ou en forme d'épaisseur maximale comprise entre le millimètre et le décimètre, et préférentiellement entre 2 h et 4 h pour des pièces d'épaisseur maximale de quelques centimètres.

De manière avantageuse, la réduction est effectuée de façon à obtenir une proportion de phase métallique dans le cermet d'au moins 1 % en poids, de préférence supérieure à 5 % en poids, et typiquement comprise entre 10 et 30 % en poids.

La demanderesse estime que l'opération de réduction selon l'invention peut être mise en oeuvre de manière industrielle en procédant comme suit :

On prévoit un four tournant capable de réduire 3 t/h d'oxyde mixte, soit par exemple 420 kg/h de Cu engagé sous forme d'oxyde avec 2484 kg/h de ferrite de Nickel (de densité apparente de 700 kg/m^3), suffisant pour fournir en matériau pour anodes inertes une ou plusieurs usines d'électrolyse.

- 5 Un four de 1,5 m de diamètre, de longueur hors tout de 15 m pour une longueur isotherme utile de 12 m, permettrait de réaliser la réduction à la température stabilisée de 450°C , avec un flux de $4000 \text{ m}^3/\text{h}$ d'argon à 4 % vol. d'hydrogène, à contre-courant. La demanderesse estime qu'un rendement de 93 % peut être obtenu pour un temps de séjour type de 1 h, avec un angle d'inclinaison du four de 3 à 5° , une vitesse de rotation
- 10 typique de 2 à 3 tr/mn, et pour une rétention maximale de l'ordre de 18 %. La même opération à 350°C nécessiterait d'augmenter le temps de séjour de la poudre à réduire d'un facteur 2 en abaissant la vitesse de rotation ou l'angle d'inclinaison du four ou les deux, sans augmenter notablement la rétention mais en dégradant vraisemblablement le rendement hydrogène de plusieurs %.

- 15 L'opération de frittage de la pièce est effectuée sous atmosphère contrôlée, typiquement sous atmosphère inerte (par exemple argon ou azote). Si l'opération de réduction est effectuée sur la pièce déliantée, le frittage est typiquement effectué à la suite de celle-ci dans un même four. Le frittage en atmosphère contrôlée porte de préférence le composé à une température permettant d'obtenir un taux de densification typiquement
- 20 supérieur à 90 %, et de préférence supérieure à 95 %.

Dans une variante avantageuse de l'invention, le procédé comprend un ~~traitement complémentaire~~ à une température plus élevée que la température de service, typiquement 1050 à 1200°C , qui, tout en restant bien inférieure au procédé conventionnel, permet ~~de stabiliser les propriétés d'usage~~ (conductivité électrique, résistance à la

corrosion, résistance thermomécanique) tout en évitant la coalescence des phases métalliques ou le grossissement des grains de phases oxyde, phénomènes aptes à dégrader ces propriétés d'usage.

Le procédé de l'invention peut comporter des opérations optionnelles
5 complémentaires, telles que des opérations de mise en forme finale de la pièce (usinage ou autre) destinées à produire une anode apte à l'emploi, notamment au raccordement électrique.

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de l'invention permet de préparer des cermets possédant une microstructure très différente de celle des matériaux composites
10 traditionnels. Ils sont en effet constitués de particules métalliques de petite taille (dimensions ne dépassant quelques μm). Ils sont très bien densifiés (densité supérieure à environ 95 % de la valeur théorique) et ne présentent que très peu de métal exsudé. Ces résultats sont obtenus à des températures de frittage typiquement de l'ordre de 900-1000 °C seulement, soit environ 400 °C de moins que pour le frittage des cermets obtenu par les
15 procédés connus.

On sait que de nombreux oxydes ont la même structure que le spinelle naturel (MgAl_2O_4). C'est le cas par exemple de la magnétite Fe_3O_4 . Plus généralement, il existe toute une famille d'oxydes mixtes du type AB_2O_4 avec A représentant un métal divalent (ou plusieurs métaux divalents) et B représentant un métal trivalent (ou plusieurs métaux
20 trivalents) qui ont une structure de spinelle. On désigne souvent cette famille comme celle des oxydes spinelles.

La structure de spinelle comprend un réseau cubique compact d'ions O^{2-} et de cations métalliques généralement divalents A^{2+} et trivalents B^{3+} . A l'intérieur de ce réseau, des cations métalliques sont répartis entre des sites octaédriques et des sites tétraédriques.

Le remplacement d'une partie des ions divalents par des ions trivalents, sans modification du nombre de charges cationiques équilibrant les charges anioniques du réseau d'ions oxygène, peut se faire en remplaçant trois ions divalents par deux ions trivalents. Il y a donc dans ce cas création d'une lacune. Inversement, si on remplace des ions trivalents par des ions divalents, la seule possibilité, pour conserver le nombre de charges cationiques, est de remplacer deux cations trivalents par trois cations divalents, à condition de pouvoir utiliser une lacune déjà présente dans le réseau. On peut également introduire dans la structure spinelle des cations de valence supérieure à trois. Par exemple, pour introduire un ion Ti^{4+} dans un ferrite spinelle, il faut remplacer deux ions Fe^{3+} par un cation Ti^{4+} et un cation Fe^{2+} . Cela fait donc apparaître des ions Fe^{2+} qui, en collaboration avec des ions Fe^{3+} , permettent la conduction.

Par ailleurs, certains oxydes spinelles présentent, parfois spontanément, parfois par oxydation ou réduction ménagée, un écart avec la stœchiométrie. On représente souvent l'ensemble des spinelles stœchiométriques et non stœchiométriques par une formule du type $\text{AB}_2\text{O}_{4+\delta}$ dans laquelle δ est un nombre positif (spinelles sur-stœchiométriques), nul (spinelles stœchiométriques) ou négatif (spinelles sous-stœchiométriques).

Les spinelles utilisés conformément à l'invention sont de préférence des spinelles stœchiométriques ou faiblement non stœchiométriques, avec généralement δ inférieur à 0,1, et préférentiellement inférieur à 0,05, en valeur absolue.

Les oxydes mixtes de structure spinelle utilisés conformément à l'invention ont une conductivité électrique de semi-conducteurs, c'est-à-dire que leur conductivité s'accroît avec la température. La conduction électronique dans ces matériaux se fait notamment par un mécanisme dit de transition par sauts (« hopping » en langue anglaise).

Il s'agit d'un échange d'électron entre cations d'un même élément (fer par exemple) occupant des sites cristallographiques équivalents (soit tétraédriques, soit octaédriques) et possédant des états d'ionisation différant d'une unité.

Comme le montrent les essais (voir les figures 1 et 2), le procédé selon l'invention permet d'obtenir des cermets, sans phase NiO, qui présentent une grande réversibilité de leur résistivité électrique avec la température.

Le procédé de l'invention est applicable notamment à des oxydes mixtes de structure spinelle dont la composition chimique, outre le ou les agents dopants éventuellement présents, répond à la formule brute (I) :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

M représente, sous forme de cations, au moins un métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, choisi parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

x , y , z et $(4 + \delta)$ sont des nombres représentant les quantités d'ions X, R, Z et O^{2-} , respectivement,

x peut varier de 0,1 à 2,0,

y peut varier de 0,05 à 1,0,

z est inférieur à 1,

la somme (x+y+z) est inférieure à 3,

δ est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule I est électriquement neutre.

5 On voit que certains métaux comme le molybdène et le vanadium peuvent jouer aussi bien le rôle des métaux M que des métaux Z.

Dans des modes de réalisation particuliers, les produits de formule I peuvent présenter l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- x est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,
- 10 - y est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,
- z est un nombre pouvant varier de 0,1 à 0,3.

Lors de l'étape de réduction qui fait partie du procédé de l'invention, les oxydes de formule I conservent leur structure de spinelle. Dans le cas où l'on part d'un spinelle stoechiométrique de type AB_2O_4 répondant à la formule I avec $\delta = 0$, avec
15 réduction totale des cations R en atomes R métalliques, on obtient un spinelle stoechiométrique de type AB_2O_4 . Comme la réduction d'un spinelle stoechiométrique ou sensiblement stoechiométrique fournit un spinelle stoechiométrique ou sensiblement stoechiométrique, la réduction des cations R s'accompagne de la réduction d'une partie des cations M^{n+} en cations $M^{(n-1)+}$.

20 Lorsque la réduction est peu poussée, il est possible d'obtenir un produit dans lequel une partie des cations R est réduite sous forme métallique, tandis que des cations R restants subsistent dans l'oxyde spinelle. Si la réaction de réduction est plus poussée, après réduction totale des ions R (cuivre par exemple), il est possible de réduire également des ions X (par exemple des ions nickel) et l'on obtient alors une phase métallique sous forme

d'alliages (par exemple Cu-Ni). Pour cette raison, le nickel, par exemple, peut jouer dans la formule I à la fois le rôle de R et le rôle de X. On peut aussi obtenir, dans le cas la formule comporte deux éléments de type R (par exemple Cu et Fe), un alliage métallique R-R' (par exemple Cu-Fe).

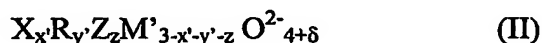
5 D'une façon générale, la composition de l'oxyde mixte peut être modifiée par des agents dopants, qui ne sont pas représentés par une formule chimique générale comme la formule I ou II, et qui ne font pas nécessairement partie du réseau cristallin. La présence d'agents dopants peut par exemple faciliter la régulation de la cristallisation, ainsi que le frittage. En outre, les agents dopants sont susceptibles de favoriser la conductivité des
10 oxydes spinelles de formule I ou II qui sont des semi-conducteurs. Ainsi le mélange initial peut éventuellement contenir au moins un agent dopant. Généralement, les agents dopants sont présents sous forme d'oxydes, ou éventuellement sous forme d'éléments chimiques ou de métaux, dans une proportion pondérale ne dépassant pas 5 % en poids, et de préférence 2 % en poids, voire 1 % en poids, par rapport au poids de l'oxyde mixte. Les
15 agents dopants sont par exemple le silicium, le phosphore, le bore, des métaux alcalino-terreux (notamment le baryum), des métaux alcalins, le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'antimoine, le bismuth, le scandium, l'yttrium, etc.

Une autre variante du procédé consiste à ajouter au dit mélange un autre oxyde métallique, susceptible de former un système d'oxydes bi-phasé avec ledit oxyde mixte,
20 et/ou au moins un métal difficilement oxydable à une température inférieure à 1000 °C, tel que Ag, Au, Pd, Pt ou leurs mélanges ou alliages. L'autre oxyde est un oxyde qui contient un ou plusieurs cations qui sont moins facilement réductibles à l'état métallique que les ions R contenus dans le spinelle mixte initial. Cet autre oxyde peut être utilisé pour moduler les propriétés électriques ou thermomécaniques ou la résistance à la corrosion

électrochimique du cermet en vue d'une optimisation des propriétés de l'anode pour l'électrolyse de l'aluminium. Le ou les métaux d'addition susceptible(s) ou non de s'allier au métal R obtenu par réduction du spinelle est (sont) de même ajouté(s) dans le but d'améliorer les propriétés précédentes. Cette addition a aussi pour objet "d'anoblir" la phase métallique du cermet, la rendant moins soluble dans le milieu cryolithique utilisé pour l'électrolyse de l'aluminium.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une anode comportant au moins une pièce obtenue, ou pouvant être obtenue, par le procédé décrit précédemment, dans un procédé électrolytique de production d'aluminium, c'est-à-dire pour la production d'aluminium par électrolyse ignée. La température est de l'ordre de 850 à 1075 °C, typiquement entre 875 et 975°C, et de préférence entre 900 et 960°C.

L'invention concerne également une pièce frittée de cermet ayant une forme déterminée permettant son utilisation comme anode pour la fabrication de l'aluminium, dans laquelle la composition chimique de la phase céramique du cermet, en-dehors des agents dopants éventuellement présents, répond à la formule II :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

M' représente des cations d'un même métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, n et n-1, lesdits cations étant présents, dans le produit de formule II, en partie sous la forme de cations M^{n+} et en partie sous la forme de cations $M^{(n-1)+}$, le nombre de couples $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ étant suffisant pour conférer au cermet une

5 conductivité électrique au moins égale à une valeur prédéterminée, M' étant au moins un métal choisi notamment parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

x' , y' , z et $(4 + \delta)$ représentent les quantités d'ions X, R, Z, M' et O^{2-} , respectivement,

10 x' peut varier de 0,1 à 2,0,

y' représente zéro ou un nombre inférieur à 0,05,

z est inférieur à 1,5,

la somme $(x'+y'+z)$ est inférieure à 3,

δ est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule II

15 est électriquement neutre,

et dans laquelle la phase métallique se présente sous forme de particules individualisées réparties dans la matrice spinelle.

Les particules métalliques de la pièce frittée ont une taille moyenne typiquement comprise entre 1 et 10 micromètres.

20

Essais

Les essais suivants illustrent l'invention :

Essai 1

Un oxalate mixte dihydraté de fer, nickel, cuivre a été préparé par addition d'une solution hydro-alcoolique (A) de sels métalliques (300 ml d'eau + 10 ml d'acide chlorhydrique à 37 % massique + 200 ml d'éthylène glycol + 185,433 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +
5 44,214 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 22,674 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à une solution (B) constituée de 2 litres d'éthanol à 95 % et de 134,884 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Après lavage et séchage, le précipité d'oxalate ainsi préparé a été traité sous air à 700 °C de manière à obtenir un oxyde spinelle mixte de composition voisine de $\text{Ni}^{2+}_{0,6}\text{Cu}^{2+}_{0,4}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Ce dernier a été mélangé à une même masse de liant organique
10 (12 % massique de DURAMAX B-1020 additionné à 82 % massique d'eau).

Au terme d'un étuvage à 80 °C pendant 1 heure, des fractions de 1,5 g du mélange liant + oxyde ont été placées dans une matrice cylindrique puis soumises à une pression uni-axiale de 200 MPa à la température ambiante.

Les pièces cylindriques de diamètre 20 mm et d'épaisseur voisine de 2 mm
15 issues de l'opération précédente ont ensuite été déliantées sous air à 500 °C pendant 2 h, traitées sous un mélange d'argon (96 % volumique) et d'hydrogène (4 % volumique) à 300°C pendant 4h00 puis sous azote à 980 °C pendant 0h30. Les cermets obtenus au terme de ces traitements thermiques sont constitués par une dispersion de particules de cuivre dans une matrice de ferrite spinelle semi-conductrice dont la composition est proche de
20 $\text{Ni}^{2+}_{0,7}\text{Fe}^{2+}_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ et dont la conductivité électrique est assurée par sauts d'électrons entre les ions ferreux et les ions ferriques. La diffraction des rayons X révèle par ailleurs la présence dans les cermets d'une très faible quantité de cuprite Cu_2O . Les particules métalliques ont un diamètre maximal voisin de 2 μm . La masse volumique moyenne des cermets est de 5,26 g/cm³.

La figure 1 montre une courbe de conductivité électrique typique des pièces obtenues dans cet essai. La conductivité a été mesurée en fonction de la température (une montée en température suivie d'une descente en température).

5 Essai 2

Un oxalate mixte a été préparé selon un protocole analogue à celui présenté dans l'essai 1, mais la solution (A) était formée par: 300 ml d'eau + 10 ml d'acide chlorhydrique à 37 % massique + 200 ml d'éthylène glycol + 185,433 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 28,770 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 34,096 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La solution (B), quant à elle, était
10 identique à la précédente.

Après lavage et séchage, le précipité d'oxalate ainsi préparé a été traité sous air à 700°C de manière à obtenir un oxyde spinelle mixte de composition voisine de $\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{Cu}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Ce dernier a été mélangé à une même masse de liant organique (12% massique de DURAMAX B-1020 additionné à 82% massique d'eau).

15 Au terme d'un étuvage à 80°C pendant 1 heure, des fractions de 1,5 g du mélange liant + oxyde ont été placées dans une matrice cylindrique puis soumises à une pression uni-axiale de 200 MPa à la température ambiante.

Les pièces cylindriques de diamètre 20 mm et d'épaisseur voisine de 2 mm issues de l'opération précédente ont ensuite été déliantées sous air à 500 °C pendant
20 2 heures, traitées sous un mélange d'argon (96 % volumique) et d'hydrogène (4 % volumique) à 350 °C pendant 2 heures-puis-sous azote à 980 °C pendant 0h30. Les cermets obtenus au terme de ces traitements thermiques sont constitués par une dispersion de particules d'alliage Cu-Ni dans une matrice de ferrite spinelle semi-conductrice dont la composition est proche de $\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ et dont la conductivité électrique est assurée

par sauts d'électrons entre les ions ferreux et les ions ferriques. Les particules métalliques ont un diamètre maximal voisin de 2 μm . La masse volumique moyenne des cermets est de 5.4 g/cm^3 soit une densité relative de 98 % par rapport à la densité théorique d'un cermet $\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4 / 0,75 \text{ Cu}$. La conductivité électrique est voisine de 31 S/cm, à une température de 20°C.

La figure 2 montre une courbe de conductivité électrique typique des pièces obtenues dans cet essai. La conductivité a été mesurée en fonction de la température (une montée en température suivie d'une descente en température).

10 Essai 3

Un oxalate mixte a été préparé selon un protocole rigoureusement identique à celui présenté dans l'essai 1.

Après lavage et séchage, le précipité d'oxalate ainsi préparé a été traité sous air à 700°C de manière à obtenir un oxyde spinelle mixte de composition voisine de $\text{Ni}_{0,6}^{2+}\text{Cu}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Ce dernier a été mélangé à une même masse de liant organique (12 % massique de DURAMAX B-1020 additionné à 82 % massique d'eau).

Au terme d'un étuvage à 80 °C pendant 1 h, des fractions de 1,5 g du mélange liant + oxyde ont été placées dans une matrice cylindrique puis soumises à une pression uni-axiale de 200 MPa à la température ambiante.

20 Les pièces cylindriques de diamètre 20 mm et d'épaisseur voisine de 2 mm issues de l'opération précédente ont ensuite été déliantées sous air à 500°C pendant 2 h, traitées sous un mélange d'argon (96 % volumique) et d'hydrogène (4 % volumique) à 500 °C pendant 0h30 puis sous azote à 980 °C pendant 0h30. Les cermets obtenus au terme de ces traitements thermiques sont constitués par une dispersion de particules

d'alliage métallique de composition voisine de $\gamma\text{-Cu}_{0,4}\text{-Ni}_{0,6}$ dans une matrice de ferrite spinelle semi-conductrice dont la composition est proche de $\text{Ni}_x^{2+}\text{Cu}_y^{2+}\text{Fe}_z^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ($x < 0,6$, $y < 0,4$ et $x+y+z = 1$) dont la conductivité électrique est assurée par sauts d'électrons entre les ions ferreux et les ions ferriques. Les particules métalliques ont un diamètre maximal voisin de 5 μm .

Essai 4

Le protocole d'élaboration suivi a été le même que celui mis en œuvre à l'essai 3. Les pièces cylindriques ont été cependant traitées à 600 °C pendant 0h30 sous un mélange d'argon (96 % volumique) et d'hydrogène (4 % volumique) puis frittées à 980 °C pendant 0h30 sous azote.

Les cermets obtenus au terme de ces traitements thermiques sont constitués par une dispersion de particules d'alliage métallique de composition voisine de $\gamma\text{-Cu}_{0,6}\text{-Ni}_{0,4}$ et de fer cubique centré $\alpha\text{-Fe}$, dans une matrice de ferrite spinelle semi-conductrice dont la composition est proche de $\text{Ni}_x^{2+}\text{Cu}_y^{2+}\text{Fe}_z^{2+}\text{O}_4$ ($x < 0,6$, $y < 0,4$ et $x+y+z = 1$) dont la conductivité électrique est assurée par sauts d'électrons entre les ions ferreux et les ions ferriques.

Essai 5

Un mélange initial a été obtenu par mélange pulvérulent comportant 95,2 % pds. d'un oxyde spinelle mixte de composition voisine de $\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{Cu}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ (obtenu par spray-pyrolyse), 3,8 % pds. d'alcool polyvinylique (APV) et 1 % pds. de noir de carbone (dont la surface spécifique était de 240 m^2/g).

Des pièces cylindriques de 10 mm de diamètre et 6 mm de longueur ont été obtenues par pressage uniaxial de ce mélange initial et cuisson à 1200°C sous argon.

Les pièces cuites avaient un taux de densification de 93 % et contenaient une dispersion de particules métalliques (alliage Cu-Ni avec environ 12 % pds de Ni) dont la

5 taille était comprise entre environ 2 et 5 μm .

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pièce de forme déterminée, destinée à former tout ou partie d'une anode pour la production d'aluminium par électrolyse ignée, et
5 contenant un cermet formé d'au moins un oxyde métallique à structure de spinelle et d'au moins une phase métallique, comprenant :

- la préparation d'une poudre contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle dont l'un des constituants est un métal R, présent sous forme de cations, ledit métal R étant susceptible d'être réduit en tout ou partie par une opération de réduction, de
10 manière à former tout ou partie de ladite phase métallique, ladite opération de réduction étant effectuée, au moins en partie, au cours du procédé de fabrication de ladite pièce,

- la préparation d'un mélange contenant ladite poudre et un liant,
- la mise en forme de ladite pièce par compaction du mélange,
- une opération de déliantage de ladite pièce,
15 - une opération de frittage de ladite pièce.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel le métal R est au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit oxyde mixte contient comme constituant, sous forme de cations, au moins un métal M
20 pouvant exister sous au moins deux états de valence M^{n+} et $M^{(n-1)+}$.

4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel ledit métal M est choisi parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le chrome.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit oxyde mixte contient aussi comme constituant au moins un métal dont le cation diminue la solubilité de l'oxyde mixte de structure spinelle dans la cryolithe fondue.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, dans lequel ledit métal est
5 choisi parmi le nickel, le chrome et l'étain.

7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit oxyde mixte contient au moins un métal possédant un état de valence supérieur à 3.

8. Procédé de fabrication selon la revendication 7, dans lequel ledit métal est
10 choisi notamment parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène.

9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit oxyde mixte est obtenu par un procédé dit de "spray-pyrolyse" comportant :

15 - la préparation d'au moins un sel des éléments métalliques destinés à former l'oxyde mixte ;

- la mise en solution ou en suspension du ou des dits sels dans un fluide porteur ;

- une pulvérisation de ladite solution et/ou de ladite suspension à une
20 température suffisante pour entraîner l'évaporation du fluide porteur et la décomposition thermique du ou desdits sels, de manière à obtenir ledit oxyde mixte.

~~10. Procédé de fabrication selon la revendication 9, dans lequel ledit sel est~~
préparé par une attaque acide minérale de métaux purs.

11. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant, en outre, une opération dite "d'atomisation" du mélange avant ladite de mise en forme comportant :

- une mise en suspension du mélange, dans un fluide porteur,
- 5 - une pulvérisation de la suspension de manière à entraîner le séchage complet de celle-ci avant sa collecte et sa manutention.

12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ladite réduction est une réduction ménagée.

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
10 dans lequel ladite opération de réduction est en tout ou partie effectuée sur la pièce après l'opération de déliantage.

14. Procédé de fabrication selon la revendication 13, dans lequel l'opération de déliantage de la pièce comprend un traitement thermique sous atmosphère oxydante apte à décomposer le liant sous forme de CO₂ et de vapeur d'eau, et l'opération de réduction est
15 effectuée sous atmosphère réductrice, qui soumet la pièce déliantée à l'action d'un agent réducteur permettant la réduction à l'état métallique tout ou partie des cations du métal R présents dans ledit oxyde mixte.

15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, dans lequel l'agent réducteur est choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde carbone, l'ammoniac et leurs
20 mélanges.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ladite atmosphère réductrice est un mélange de gaz inerte et dudit agent réducteur.

17. Procédé de fabrication selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ladite atmosphère réductrice est un mélange de gaz inerte et d'hydrogène contenant, en volume, de 0,5 à 10 % d'hydrogène.

18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
5 dans lequel ladite opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la pièce pendant l'opération de déliantage.

19. Procédé de fabrication selon la revendication 18, dans lequel l'opération de déliantage de la pièce comprend un traitement thermique de déliantage et de réduction sous atmosphère contrôlée dans lequel l'agent réducteur est le liant ou des produits de
10 décomposition de celui-ci.

20. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la poudre contenant l'oxyde mixte, avant l'introduction du liant.

21. Procédé de fabrication selon la revendication 20, dans lequel l'opération de
15 déliantage est effectuée sous atmosphère contrôlée, de manière à éviter la réoxydation du métal.

22. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, dans lequel la poudre contenant l'oxyde mixte contient en outre une proportion déterminée
— d'une poudre de matériau-carboné destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant
20 — l'opération de réduction.

23. Procédé de fabrication selon la revendication 22, dans lequel le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone et le graphite.

24. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, dans lequel la poudre contenant l'oxyde mixte contient en outre une proportion déterminée

d'une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation, destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

25. Procédé de fabrication selon la revendication 24, dans lequel le composé organométallique est choisi parmi les oxalates.

5 26. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel ledit mélange contient en outre une proportion déterminée d'une poudre d'un matériau carboné destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

10 27. Procédé de fabrication selon la revendication 26, dans lequel le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone et le graphite.

28. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, dans lequel ledit mélange contient en outre une proportion déterminée d'une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation, destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

15 29. Procédé de fabrication selon la revendication 28, dans lequel le composé organométallique est choisi parmi les oxalates.

30. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée de manière à permettre à réduction à l'état métallique d'une proportion prédéterminée des cations du métal R.

20 31. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 200 et 750°C.

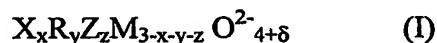
32. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 250 et 550°C.

33. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 300 et 450°C.

34. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, dans lequel l'opération de réduction est effectuée pendant une durée comprise entre 0,5 et 10 h.

35. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée de façon à obtenir une proportion de phase métallique dans le cermet comprise entre 10 et 30 % en poids.

36. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, dans lequel ledit oxyde mixte de structure spinelle possède une composition chimique qui, outre le ou les agents dopants éventuellement présents, répond à la formule brute (I) :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

M représente, sous forme de cations, au moins un métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, choisi parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

x, y, z et (4 + δ) sont des nombres représentant les quantités d'ions X, R, Z et O^{2-} , respectivement,

x peut varier de 0,1 à 2,0,

y peut varier de 0,05 à 1,0,

z est inférieur à 1,

la somme (x+y+z) est inférieure à 3,

- 5 δ est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule I est électriquement neutre.

37. Procédé de fabrication selon la revendication 36, dans lequel la composition chimique selon la formule I présente l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- 10 - x est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,
 - y est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,
 - z est un nombre pouvant varier de 0,1 à 0,3.

38. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, dans lequel ledit mélange contient en outre au moins un agent dopant.

- 15 39. Procédé de fabrication selon la revendication 38, dans lequel l'agent dopant est présent sous forme d'oxydes, d'éléments chimiques ou de métaux.

40. Procédé de fabrication selon la revendication 38 ou 39, dans lequel l'agent dopant est présent dans une proportion pondérale ne dépassant pas 5 % en poids.

- 20 41. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, dans lequel ledit mélange contient en outre un autre oxyde métallique susceptible de former un système d'oxydes bi-phasé avec ledit oxyde mixte.

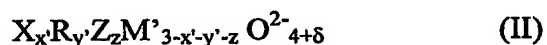
42. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, dans lequel ledit mélange contient en outre au moins un métal difficilement oxydable à une température inférieure à 1000°C.

43. Procédé de fabrication selon la revendication 42, dans lequel ledit métal difficilement oxydable est choisi parmi Ag, Au, Pd, Pt ou leurs mélanges ou alliages.

44. Utilisation d'une anode comportant au moins une pièce obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 43 pour la production d'aluminium
5 par électrolyse ignée.

45. Cellule d'électrolyse comportant au moins une anode comprenant au moins une pièce obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 43.

46. Pièce frittée de cermet ayant une forme déterminée permettant son utilisation comme anode pour la fabrication de l'aluminium, dans laquelle la composition
10 chimique de la phase céramique du cermet, en-dehors des agents dopants éventuellement présents, répond à la formule II :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre,
15 le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

20 M' représente des cations d'un même métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, n et n-1, lesdits cations étant présents, dans le produit de formule II, en partie sous la forme de cations M'^{n+} et en partie sous la forme de cations $M'^{(n-1)+}$, le nombre de couples $M'^{n+}/M'^{(n-1)+}$ étant suffisant pour conférer au cermet une conductivité électrique au moins égale à une valeur prédéterminée, M' étant au moins un

métal choisi notamment parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

x' , y' , z et $(4 + \delta)$ représentent les quantités d'ions X, R, Z, M' et O^{2-} , respectivement,

5 x' peut varier de 0,1 à 2,0,

y' représente zéro ou un nombre inférieur à 0,05,

z est inférieur à 1,5,

la somme $(x'+y'+z)$ est inférieure à 3,

δ est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule II

10 est électriquement neutre,

et dans laquelle la phase métallique se présente sous forme de particules individualisées réparties dans la matrice spinelle.